



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 09 107 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 M 4/62
H 01 M 10/24
C 08 F 220/18

②① Aktenzeichen: 197 09 107.5
②② Anmeldetag: 6. 3. 97
④③ Offenlegungstag: 10. 9. 98

DE 197 09 107 A 1

⑦① Anmelder:
Varta Batterie AG, 30419 Hannover, DE

⑦② Erfinder:
Neumann, Sabine, 60435 Frankfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Nickel-Metallhydrid-Akkumulator mit mindestens einer positiven und einer negativen Elektrode, deren Elektrodenmassen pastenförmig auf einen metallischen Träger aufgebracht sind und die durch einen Separator elektrisch voneinander getrennt in einem Gehäuse angeordnet sind, das einen alkalischen Elektrolyten enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß wenigstens eine der Elektrodenmassen ein Acrylatbindemittel enthält, das als wäßrige, selbstverletzende Dispersion zugesetzt ist und Estergruppen mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen besitzt.

DE 197 09 107 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Nickel-Metallhydrid-Akkumulator mit mindestens einer positiven und einer negativen Elektrode, deren Elektrodenmassen pastenförmig auf einen metallischen Träger aufgebracht sind, wobei den Elektrodenmassen ein spezielles Bindemittel zugesetzt ist.

Eine alkalische Sekundärbatterie, insbesondere ein Nickel-Metallhydrid-Akkumulator, ist im allgemeinen so aufgebaut, daß eine Gruppe von Elektroden, die eine positive Elektrode und eine negative Elektrode mit einem dazwischen angeordneten Separator umfaßt, und ein alkalischer Elektrolyt in einem Gehäuse angeordnet sind. Als positive Elektrode und als negative Elektrode wird jeweils eine Elektrode vom Pasten-Typ verwendet. Diese Elektrode vom Pasten-Typ kann durch Mischen eines aktiven Materials mit einem Bindemittel und Wasser unter Bildung einer Paste, Einfüllen der Paste in einen elektrisch leitendes Substrat, beispielsweise ein perforiertes Metall oder ein maschenartiges gesintertes Fasersubstrat oder einen metallischen Schaum, Trocknen und anschließendes Verdichten des Substrates durch Walzen hergestellt werden. Die das aktive Material enthaltende Paste ist eine wäßrige Dispersion, in der ein wasserlösliches Bindemittel, wie Methylcellulose (MC), Carboxymethylcellulose (CMC) und Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Polyvinylalkohol (PVA), Polyacrylsäuresalze, Polyacrylamid (PA), Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Polyethylenoxid (PEO) verwendet wird. Daneben werden in Regel noch ein Leitmittel wie Leitruß und ein hydrophobierendes Bindemittel wie eine wäßrige Polytetrafluorethylen-Dispersion (PTFE) zugesetzt.

Aus dem Dokument DE-A 195 21 727 sind Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren bekannt, deren Elektroden als Bindemittel ein Copolymer aus Polyvinylalkohol-Abschnitten und Abschnitten besteht, die Carboxylgruppen besitzen. Solche Copolymere werden durch Copolymerisation von Vinylacetat und ungesättigten Carbonsäuren erhalten, die anschließend verseift werden.

Die bekannten Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren weisen im Hinblick auf die theoretisch in ihnen enthaltenden Kapazität der aktiven Elektrodenkomponenten noch Defizite auf.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren anzugeben, bei denen den Elektrodenmassen ein Bindemittel zugesetzt ist, das die Masseausnutzung, d. h. die gravimetrische Kapazität, verbessert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Nickel-Metallhydrid-Akkumulator mit mindestens einer positiven und einer negativen Elektrode, deren Elektrodenmassen pastenförmig auf einem metallischen Träger ausgebracht sind und die sich durch einen Separator elektrisch voneinander getrennt in einem Gehäuse befinden, das einen alkalischen Elektrolyten enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß wenigstens eine der Elektrodenmassen ein Acrylatbindemittel enthält, das als wäßrige selbstverletzende Dispersion zugesetzt ist und Estergruppen mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen besitzt.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Ansprüchen 2 bis 7 dargelegt.

Der Zusatz von 1 Gew.-% der wäßrigen Acrylatdispersion zu der negativen Elektrodenmasse führt zu einer ca. 10 bis 12% höheren gravimetrischen Kapazität der negativen Elektrode.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von einem Beispiel und zwei Vergleichsbeispielen sowie einem Diagramm näher erläutert.

Fig. 1 zeigt den Vergleich der gravimetrischen Kapazität der negativen Elektroden im Halbzellentest in Abhängigkeit von der Zyklenzahl.

Beispiel 1

In einem Planetenmischer werden 15 g Leitruß (ECP 600 JP von der Firma Ketjenblack International), 4,5 g Bindemittel (TSP 515 Resin von der Firma Powder Kagaku) und 0,8 g Bindemittel (CMC der Firma Daiichikogyouseiyaku) bei minimaler Stufe des Mixers trocken vermischt und anschließend 700 g Wasser langsam zugegeben und 10 min. bei maximaler Stufe gemischt. Anschließend werden 1500 g einer AB₅-Legierung der Zusammensetzung $Mm_1Ni_{3,6}Co_{0,8}Mn_{0,3}Al_{0,4}$ mit Mm 1 : 50 Gew.-% La-Gehalt bei minimaler Rührgeschwindigkeit untergerührt. Zum Abschluß werden 25,05 g einer wäßrigen PTFE-Dispersion (D2-C der Firma Daikin) und 25,05 g der wäßrigen Acrylatdispersion (Plectol E 220 der Firma Röhm) 5 min. bei maximaler Mischstufe zugemischt. Nach weiteren 40 min. Mischung mit maximaler Mischergeschwindigkeit ist die Elektrodenpaste gebrauchsfähig und wird in den metallischen Träger einpastiert. Das so erhaltene Elektrodenband wird getrocknet und durch Walzen nachverdichtet.

Vergleichsbeispiel 1

Vergleichsbeispiel 1 wird gemäß Beispiel 1 erhalten mit dem Unterschied, daß die doppelte Menge an PTFE-Bindemittel und 0,12 g Carboxymethylcellulose eingesetzt wird. Im Vergleichsbeispiel 1 wird die gleiche Speicherlegierung eingesetzt wie im Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel 2

Vergleichsbeispiel 2 verwendet als Speicherlegierung eine AB₅-Legierung der Zusammensetzung $Mm_1Ni_{3,6}Co_{0,8}Mn_{0,4}Al_{0,3}$, wobei Mm 1 : 60 Gew.-% La enthält.

Tabelle 1 enthält eine Übersicht über die Zusammensetzung der negativen Elektroden gemäß der Erfindung und der Vergleichsbeispiele 1 und 2, wobei die Versuchsnummern 1-3 negative Elektroden gemäß Vergleichsbeispiel 1, Versuchsnummern 4-6 negative Elektroden gemäß Vergleichsbeispiel 2 und Versuchsnummern 7-9 negative Elektroden gemäß Beispiel 1 sind.

Die Fig. 1 zeigt den Vergleich der gravimetrischen Kapazität erfindungsgemäßer negativer Elektroden mit den negativen Elektroden gemäß den Vergleichsbeispielen im Halbzellentest. Dabei weisen die erfindungsgemäßen negativen Elektroden (1) eine 10 bis 12% höhere gravimetrische Kapazität gegenüber den Vergleichselektroden (2 und 3) auf.

Tabelle 1

NR	Leg.-Anteil [%]	CMC-Anteil [%]	Plextol-Binder [%]	TSP-Binder [%]	PTFE-Binder [%]	KB-Leitruß [%]	Elektroden-gewicht [g]	Dichte [g/cm ³]
1	0,97	0,12	0,00	0,29	1,94	0,68	5,725g	5,54
2	0,97	0,12	0,00	0,29	1,94	0,68	5,737g	5,44
3	0,97	0,12	0,00	0,29	1,94	0,68	6,007g	5,88
4	0,98	0,05	0,00	0,29	0,98	0,69	6,183g	6,04
5	0,98	0,05	0,00	0,29	0,98	0,69	6,206g	6,02
6	0,98	0,05	0,00	0,29	0,98	0,69	6,178g	6,03
7	0,98	0,05	0,97	0,29	0,98	0,98	5,225g	5,13
8	0,98	0,05	0,97	0,29	0,98	0,98	5,145g	5,11
9	0,98	0,05	0,97	0,29	0,98	0,98	5,169g	5,07

Patentansprüche

1. Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren mit mindestens einer positiven und einer negativen Elektrode, deren Elektrodenmassen pastenförmig auf einen metallischen Träger aufgebracht sind und die durch einen Separator elektrisch voneinander getrennt in einem Gehäuse angeordnet sind, das einen alkalischen Elektrolyten enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens eine der Elektrodenmassen ein Acrylatbindemittel enthält, das als wäßrige, selbst-

vernetzende Dispersion zugesetzt ist und Estergruppen mit 6–15 Kohlenstoffatome besitzt.

2. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylatdispersion aliphatische Estergruppen besitzt.

5 3. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylatdispersion verzweigt aliphatische Estergruppen besitzt.

4. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylatdispersion Acrylnitril enthält.

10 5. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylatdispersion eine dynamische Viskosität von 200 bis 5000 mPa · sec. bei 20°C und einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-% besitzt.

6. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der negativen Elektrode dienende Elektrodenmasse 0,5 bis 2 Gew.-% Leitruß, 0,1 bis 0,5 Gew.-% mindestens eines Dispersions- und/oder Bindemittels, 0,5 bis 2 Gew.-% einer Polytetrafluorethylen-Dispersion und 0,5 bis 2 Gew.-% einer wäßrigen, selbstvernetzenden Acrylatdispersion, die Estergruppen mit 6–15 Kohlenstoffatome besitzt sowie als Rest zu 100 Gew.-% Speicherlegierung enthält.

15 7. Verfahren zur Herstellung eines Nickel-Metallhydrid-Akkumulators gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens einer der Elektrodenmassen vor dem Pastieren in einen metallischen Träger eine wäßrige, selbstvernetzende Dispersion eines Acrylatbindemittels zugesetzt wird, welches Estergruppen mit 6–15 Kohlenstoffatome besitzt.

20

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

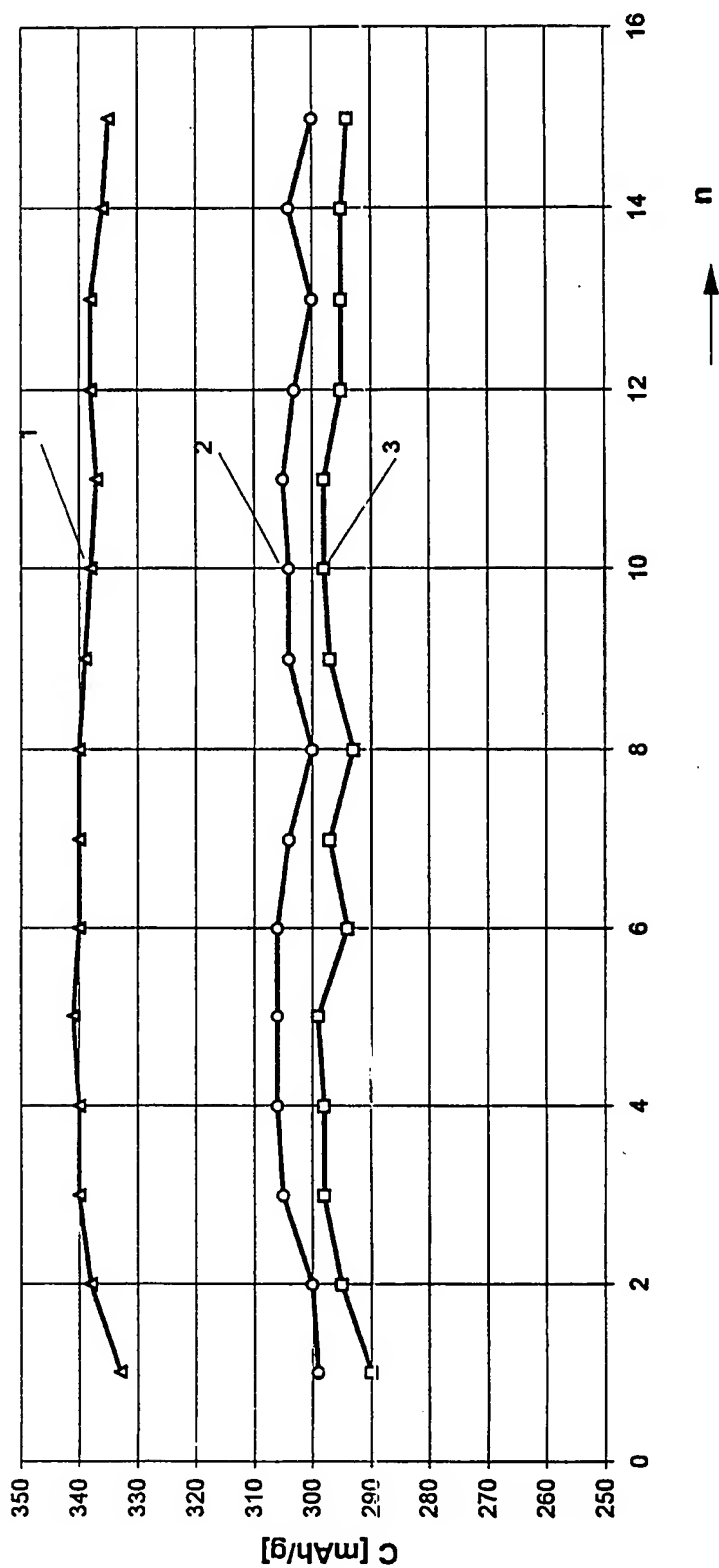
50

55

60

65

- Leerseite -



Figur 1